

(4)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-231806  
 (43)Date of publication of application : 16.08.2002

(51)Int.CI. H01L 21/768  
 H01L 21/306

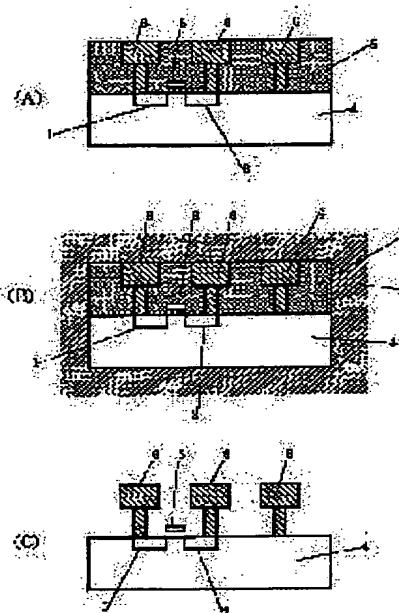
(21)Application number : 2001-020842 (71)Applicant : NEC CORP  
 (22)Date of filing : 29.01.2001 (72)Inventor : FURUYA AKIRA

## (54) SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing a semiconductor device that can be manufactured without generating etching residues and without deteriorating element characteristics and without collapsing and disconnecting wirings and without adhesion and disconnection of wirings when manufacturing the semiconductor device that is a fine structure like an aerial wiring and has a structure with a gap of high-aspect-ratio, and to provide the semiconductor device manufactured by its manufacturing method.

**SOLUTION:** The method for manufacturing the semiconductor device according to the present invention comprises a step of forming the fine structure that consists of a first material 5 and a second material 6, which are different from each other, and a step of removing the first material 5 from the fine structure by using super critical fluid 7.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-231806  
(P2002-231806A)

(43)公開日 平成14年8月16日 (2002.8.16)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 L 21/768  
21/306

識別記号

F I  
H 0 1 L 21/90  
21/306  
21/90

テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)  
N 5 F 0 3 3  
D 5 F 0 4 3  
P

審査請求 未請求 請求項の数14 ○L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-20842(P2001-20842)

(22)出願日 平成13年1月29日 (2001.1.29)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 古谷 晃

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74)代理人 100096035

弁理士 中澤 昭彦

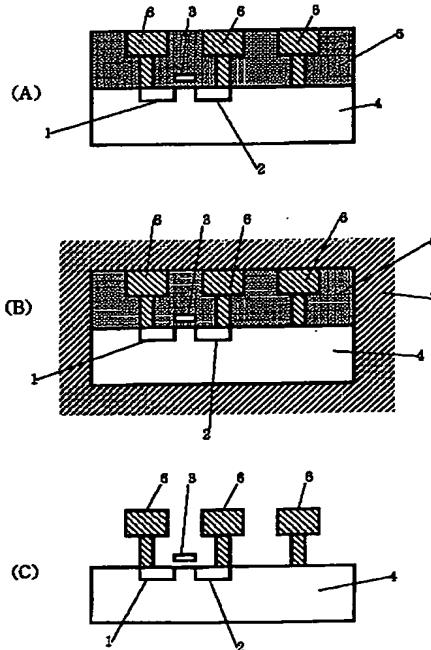
F ターム(参考) 5F033 HH08 HH11 HH19 HH21 JJ08  
JJ11 JJ19 JJ21 KK01 MM00  
MM04 MM12 NN06 QQ09 QQ15  
QQ20 RR30 XX24  
5F043 AA31 BB22 BB30 DD06 GG03

(54)【発明の名称】 半導体装置及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】空中配線のように微細構造体で、かつ高アスペクト比の間隙を持つ構造を備えた半導体装置を製造するに際し、エッチング残礁が生じることがなく、素子特性を劣化させることなく、配線の倒壊や断線が生じることなく、配線がくつついたり、切れたりすることなく製造することができる半導体装置の製造方法及びその製造方法により製造された半導体装置を提供する。

【解決手段】本発明の半導体装置の製造方法は、異なる第1の材料5と第2の材料6とからなる微細構造体を形成する工程と、超臨界流体7を用いて、微細構造体から第1の材料5を除去する工程と、を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】異なる第1の材料と第2の材料とからなる微細構造体を形成する工程と、超臨界流体を用いて、前記微細構造体から前記第1の材料を除去する工程と、有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2】第1の材料で作られた配線層間膜と、第1の材料と異なる第2の材料で作られた配線とからなる配線構造体を形成する工程と、超臨界流体を用いて、前記配線構造体から前記第1の材料で作られた配線層間膜を選択的に除去することにより空中配線構造体を形成する工程と、有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 3】前記超臨界流体が溶液として有機溶媒、酸又はアルカリを含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 4】前記超臨界流体の主成分が  $H_2O$  又は  $CO_2$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 つの項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 5】前記第1の材料が有機物を主成分とする単層又は多層構造材料であり、前記第2の材料が無機物を主成分とする単層又は多層構造材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 つの項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 6】前記有機物が有機絶縁体であることを特徴とする請求項 5 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 7】前記第1の材料及び第2の材料が無機物を主成分とする単層又は多層構造材料であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 つの項に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 8】前記第1の材料の無機物が無機絶縁体であることを特徴とする請求項 7 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 9】前記第2の材料の無機物が金属であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 10】前記金属の主成分が Cu、Al、W のいずれかであることを特徴とする請求項 9 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 11】前記第1の材料の主成分は Si 酸化物であることを特徴とする請求項 8 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】前記 Si 酸化物は、SiO<sub>2</sub> 又は SiON であることを特徴とする請求項 11 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】前記超臨界流体は HF を含有していることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】前記請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 つの項に記載の製造方法により製造された半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体装置及びその製造方法に関し、特に、高アスペクト比の間隙を有する空中配線構造体等の微細構造体を形成する半導体装置の製造方法及びその製造方法により製造された半導体装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体装置の分野では、半導体素子を微細化することによって高速化を図ってきた。これはトランジスタを微細化することでトランジスタにおける信号遅延を低減できるためである。しかしながら、近年の半導体素子においては配線抵抗と配線間容量に起因する信号遅延がトランジスタ起因の信号遅延を上回り、配線信号遅延が高速化を妨げることが問題となっている。そこで、配線の信号遅延を低減するために、配線層間膜材料に誘電率の低い有機系材料や多孔質膜を用いて配線間容量を低減すること等が検討されている。

【0003】しかし、配線層間膜材料の誘電率は低い物でも 2 度であるため、更なる誘電率を下げる手段として、層間膜を除去した空中配線の形成が検討されている。大気の誘電率は真空の誘電率 1 に近く、究極の低誘電体化と言える。空中配線の形成方法は通常の手法で多層配線層を形成後に選択的に配線層間膜を除去するという手法が一般的であり、除去方法として気相除去及び液相除去が提案されている。

【0004】気相除去の方法としては、例えば特開平 11-126820 号公報に開示されている（以下、この技術を従来例 1 という）。図 3 は従来例 1 に係る半導体装置の製造方法を説明するための説明図である。

【0005】まず、P 型シリコン基板 51 上にトレーナー分離領域 52 を形成した後、ソース・ドレイン領域 53、サイドウォール 54、ゲート酸化膜 55、ゲート電極 56 及びゲート配線 56a を有する MOS トランジスタを形成する。その上に、ゲート電極 56、ゲート配線 56a、シリコン基板 51 などを被覆する SiO<sub>2</sub> からなる基板被覆膜 57 を形成する。

【0006】次いで、下側カーボン膜 60a と下側 SiO<sub>2</sub> 膜 59a と上側カーボン膜 60b とを形成した後、上側カーボン膜 60b に配線パターンを有する溝を形成してから下側カーボン膜 60a 及び下側 SiO<sub>2</sub> 膜 59a にコンタクトホールを形成し、溝及びコンタクトホールにパリアメタル膜 61 と Cu 合金膜 62 とを埋め込んで配線及びプラグを形成する。以上の工程を複数回繰り返す（図 3 (A) 参照）。

【0007】次いで、Cu 合金膜 62 のパッド部を露出させるために開口 63 を形成する。また、最上の上側 SiO<sub>2</sub> 膜 59b から下方にダミー開口 64 を開口する（図 3 (B) 参照）。

【0008】次いで、その後、ダミー開口 64 を介して

酸素を利用した（例えば酸素プラズマによる）アッシングにより、カーボン膜60a、60bを除去すると、配線、プラグの周囲が空気層65になる。これにより、空中配線構造を有する半導体装置が得られる（図3（C）参照）。

【0009】他方、液相除去の方法としては、Si酸化膜系層間膜又は有機系層間膜を適当な溶液を用いて除去する（以下、この技術を従来例2という）。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来例1の気相除去の方法では、酸素系プラズマによる有機膜の除去が十分に行えない。これは、酸素導入の開口径が小さいため酸素の導入並びに反応生成物の抜けが困難なこと、エッチングした材料やそれらとエッチングガスが反応した物質等の付着、即ちエッチング残渣が生じることによる。また、プラズマはエッチングの選択比を確保しにくく長時間の除去ができないこともこれに寄与している。

【0011】さらに、トランジスタ特性が劣化するという課題がある。この点について図4を用いて説明する。図4は説明のために簡略化された図であり、例えば図4（A）では密着層等の多くの要素が省略されて簡略化されている。プラズマによる気相除去前の構造として図4（A）のようにソース70、ドレイン71、ゲート72を有する基板73上に配線層間膜として第1の材料74、配線材料として第2の材料75が形成されている試料を考える。これにプラズマ76による気相除去を行うと、図4（B）のように金属配線が直接又は間接的にプラズマ76に曝される。プラズマ76中の荷電粒子77に配線が曝されるとアンテナ効果によりゲートに電子が集中し、図4（C）に示すようにチャージアップによるゲート破壊電流78が生じてゲート酸化膜及びその近傍の絶縁破壊等が生じる。上記の問題は有機膜を酸素系プラズマで除去する場合だけでなく、他の材料をプラズマで除去する場合に同様に生じ得る課題である。

【0012】他方、従来例2の液相除去の方法では、層間膜除去後に隣り合う配線がくつついたり、切れたりするという課題がある。この点について図5を用いて説明する。図5は説明のために簡略化された図であり、例えば図5（A）では密着層等の多くの要素が省略されて簡略化されている。液相除去前の構造として図5（A）のようにソース80、ドレイン81、ゲート82を有する基板上83に配線層間膜として第1の材料84、配線材料として第2の材料85が形成されている試料を考える。これに液相除去を行うと、図5（B）に示すようにエッチング後又は rinsing 後に隣接配線間に毛細管現象によりエッチング液又は rinsing 液86が溜まる。第1の材料84を除去した後の第2の材料85は寸法が微細であり強度が弱いため、エッチング液や rinsing 液から引き上げる際の液の重さにより配線の倒壊や断線が生じる（図5（C）参照）。また、隣接配線間のこれらエッチング

液や rinsing 液が乾燥するのに伴い液の表面張力により配線間隔が狭まり遂にはくつついたり、切れてしまう（図5（C）参照）。

【0013】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、空中配線のように微細構造体で、かつ高アスペクト比の間隙を持つ構造を備えた半導体装置を製造するに際し、エッチング残渣が生じることがなく、素子特性を劣化させることがなく、配線の倒壊や断線が生じることがなく、配線がくつついたり、切れたりすることなく製造することができる半導体装置の製造方法及びその製造方法により製造された半導体装置を提供することを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の半導体装置の製造方法は、異なる第1の材料と第2の材料とからなる微細構造体を形成する工程と、超臨界流体を用いて、前記微細構造体から前記第1の材料を除去する工程と、を有することを特徴とするものである。

【0015】本発明の第2の半導体装置の製造方法は、第1の材料で作られた配線層間膜と、第1の材料と異なる第2の材料で作られた配線とからなる配線構造体を形成する工程と、超臨界流体を用いて、前記配線構造体から前記第1の材料で作られた配線層間膜を選択的に除去することにより空中配線構造体を形成する工程と、を有することを特徴とするものである。

【0016】前記超臨界流体が溶液として有機溶媒、酸又はアルカリを含んでもよい。

【0017】前記超臨界流体の主成分がH<sub>2</sub>O又はCO<sub>2</sub>であってもよい。

【0018】前記第1の材料が有機物を主成分とする単層又は多層構造材料であり、前記第2の材料が無機物を主成分とする単層又は多層構造材料であってもよい。

【0019】前記有機物が有機絶縁体であってもよい。

【0020】前記第1の材料及び第2の材料が無機物を主成分とする単層又は多層構造材料であってもよい。

【0021】前記第1の材料の無機物が無機絶縁体であってもよい。

【0022】前記第2の材料の無機物が金属であってもよい。

【0023】前記金属の主成分がCu、Al、Wのいずれかであってもよい。

【0024】前記第1の材料の主成分はSi酸化物であってもよい。

【0025】前記Si酸化物は、例えばSiO<sub>2</sub>又はSiONである。

【0026】前記超臨界流体はHFを含有していてもよい。

【0027】本発明の半導体装置は、上記製造方法により製造されたことを特徴とするものである。

【0028】一般に、超臨界流体は高温・高圧の条件で

実現され、分子間力による相互作用が無視できない液体の性質と分子の平均自由行程が長いという気体の性質を併せ持つ。また、溶媒としても優れており種々の材料を溶かし込むことができる。超臨界流体としては水や二酸化炭素が良く利用され、これは環境負荷が少なく、他の材料に比べて低温・低圧で超臨界状態にできるためである。超臨界流体はクロマトグラフィ、コーヒーパン等の幾つかの分野で利用されている。半導体の技術分野においても、レジストのパターニング（例えば、特開平01-220828号公報等）、乾燥（例えば、特開平09-139374号公報等）、クリーニング（例えば、特開平11-216437号公報、特開平10-260537号公報、特開平10-125644号公報、特開平08-181050号公報、特開平02-98928号公報、特開平1-181428号公報、特開昭64-45125号公報、特開昭63-179530号公報等）、半導体装置のクリーニング（例えば、特開2000-106358号公報）等への利用が提案されている。

【0029】本発明では新たに超臨界流体を用いて半導体素子を形成する手法を提示する。超臨界流体は平均自由行程が長いため、高アスペクトの間隙への導入が容易、抜けが良く除去物の再付着も生じにくく、毛細管現象による変形が生じない、という特徴を持つ。

【0030】また、超臨界流体は有機物の溶解能力に優れているため、例えば除去する第1の材料が有機物で、除去せずに残す第2の材料が無機物である場合、第2の材料のみを残して除去することは容易である。

【0031】さらに、超臨界流体の優れた溶媒の能力は、超臨界流体に適当な溶剤を混入することで、第1の材料と第2の材料のエッティング選択比の高い超臨界流体を形成できる。また、除去にプラズマを用いないので、電化集中によるトランジスタ特性の劣化や被除去物の再付着の問題も解決される。

### 【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明の第1の実施形態例に係る半導体装置の製造方法を説明するための説明図である。なお、図1は説明のために簡略化された図であり、例えば図1(A)では密着層等の多くの要素が省略されて簡略化されている。

【0033】まず、通常の半導体装置の製造方法を用いて例えば図1(A)に示すように、ソース1、ドレン12、ゲート3を有する基板4上に、第1の材料5で作られた配線層間膜と、第1の材料5と異なる第2の材料6で作られた配線とからなる配線構造体を形成する。基板4は例えばSi基板が用いられ、第1の材料5は例えば有機系低誘電率膜が用いられ、第2の材料6は例えばCuを主成分とする多層膜が用いられる。

【0034】次いで、これを図1(B)に示すように超臨界流体7に浸漬して第1の材料5を選択的に除去す

る。超臨界流体7中の分子は平均自由行程が長いため、高アスペクトの間隙への導入が容易、抜けが良く除去物の再付着も生じにくく、毛細管現象による変形も生じない。

【0035】また、超臨界流体7の優れた溶媒の能力は、超臨界流体7に適当な溶剤を混入することで、除去物と構造物のエッティング選択比の高い超臨界流体7を形成できる。また、除去にプラズマを用いないので、電化集中によるトランジスタ特性の劣化や被除去物の再付着の問題も解決される。

【0036】これにより図1(C)に示すような空中配線構造体を形成できる。

【0037】超臨界流体7には知られている材料は全て適用可能であるが、環境負荷を考えるとCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oが望ましい。特に、CO<sub>2</sub>の場合比較的低温・定圧で適用可能であり望ましい。CO<sub>2</sub>の使用温度、圧力はそれぞれ40-80°C、50-500kgf/cm<sup>2</sup>が望ましい。また、第1の材料5、第2の材料6のエッティング選択比を向上するために、適宜有機溶媒、酸又はアルカリを添加しても良く、例えば第1の材料5がSiO<sub>2</sub>又はSiON等のSi酸化膜を主成分とする場合には、超臨界流体7はHFを含有することが望ましい。

【0038】第1の材料5は有機物を主成分とする単層又は多層構造材料であってもよく、第2の材料6が無機物を主成分とする単層又は多層構造材料であってもよい。この場合、有機物が有機絶縁体であってもよい。

【0039】また、第1の材料5及び第2の材料6が無機物を主成分とする単層又は多層構造材料であってもよい。この場合、第1の材料5の無機物が無機絶縁体であってもよく、第2の材料6の無機物が金属であってもよい。金属の場合、その主成分は例えばCu、Al、Wである。

【0040】図2は、本発明の第2の実施形態例に係る半導体装置の製造方法を説明するための説明図である。なお、図2は説明のために簡略化された図であり、例えば図2(A)では密着層等の多くの要素が省略されて簡略化されている。

【0041】まず、通常の半導体装置の製造方法を用いて例えば図2(A)に示すように、ソース11、ドレン12、ゲート13を有する基板14上に、第1の材料15と異なる第2の材料16で作られた配線とからなる配線構造体を形成する。基板14は例えばSi基板が用いられ、第1の材料15は例えばSiO<sub>2</sub>が用いられ、第2の材料16は例えばTaで被覆されたCuを主成分とする多層膜が用いられる。

【0042】次いで、図2(B)に示すようにHFを含有した超臨界流体17であるCO<sub>2</sub>に浸漬する。HFを含有した超臨界流体17はTaに比べてSiO<sub>2</sub>の溶解能力に優れているSiO<sub>2</sub>のみを選択的に除去する。

【0043】これにより図2(C)に示す様な空中配線を形成できる。

【0044】HFを含んだ超臨界流体17のCO<sub>2</sub>によりSiO<sub>2</sub>を除去後に、大気に曝すことなくHFを含まない超臨界流体のCO<sub>2</sub>によりリシスをすることが好ましい。

【0045】本発明は、高い溶媒能力があり除去物と構造物のエッティング選択比を高くできる超臨界流体7、17を用いるため、空中配線のように微細構造体で、かつ高アスペクト比の間隙を持つ構造を備えた半導体装置を製造することができる。その際、層間膜のエッティング残渣が生じることがない。また、プラズマを用いないため、電化集中による素子特性の劣化や被除去物の再付着の問題も解決される。さらに、隣接配線間に毛細管現象によりエッティング液又はリシス液が溜まることがなく、配線の倒壊や断線が生じることがなく、配線がくっついたり、切れたりすることがない。

【0046】本発明は、上記実施の形態に限定されることはなく、特許請求の範囲に記載された技術的事項の範囲内において、種々の変更が可能である。例えば、半導体装置の構造は超臨界流体7、17や添加剤の材料に合わせて、従来の半導体構造から適宜変更可能であることは言うまでもない。例えば本実施形態例ではソース、ドレイン、ゲート、基板等のエッティングを防止するためにSiN<sub>x</sub>やSiC<sub>x</sub>等を主成分とする薄膜で覆ってよい。

【0047】また、空中配線の形成方法に適用した例を説明したが、他にも微細構造体で、かつ高アスペクト比の間隙が存在する構造、例えばマイクロマシン等、にも適用可能である。

【0048】

【発明の効果】本発明は、高い溶媒能力があり除去物と構造物のエッティング選択比を高くできる超臨界流体を用いるため、空中配線のように微細構造体で、かつ高アス

ペクト比の間隙を持つ構造を備えた半導体装置を製造することができる。その際、層間膜のエッティング残渣が生じることがない。また、プラズマを用いないため、電化集中による素子特性の劣化や被除去物の再付着の問題も解決される。さらに、隣接配線間に毛細管現象によりエッティング液又はリシス液が溜まることがなく、配線の倒壊や断線が生じることがなく、配線がくっついたり、切れたりすることがない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態例に係る半導体装置の製造方法を説明するための説明図である。

【図2】本発明の第2の実施形態例に係る半導体装置の製造方法を説明するための説明図である。

【図3】従来例1に係る半導体装置の製造方法を説明するための説明図である。

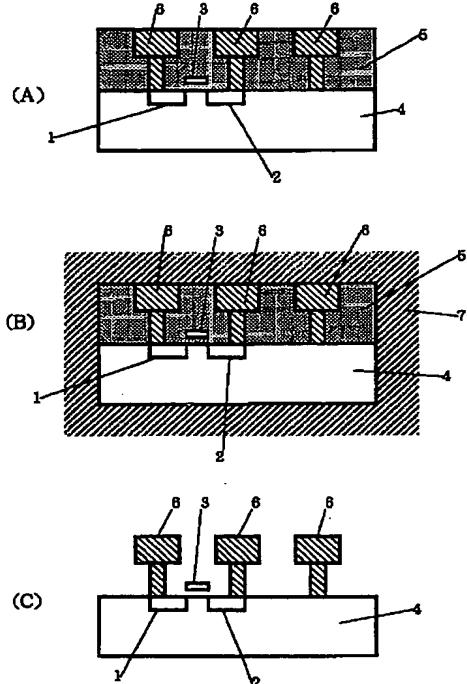
【図4】従来例1のプラズマによる気相除去の方法における課題を説明するための説明図である。

【図5】従来例2の液相除去の方法における課題を説明するための説明図である。

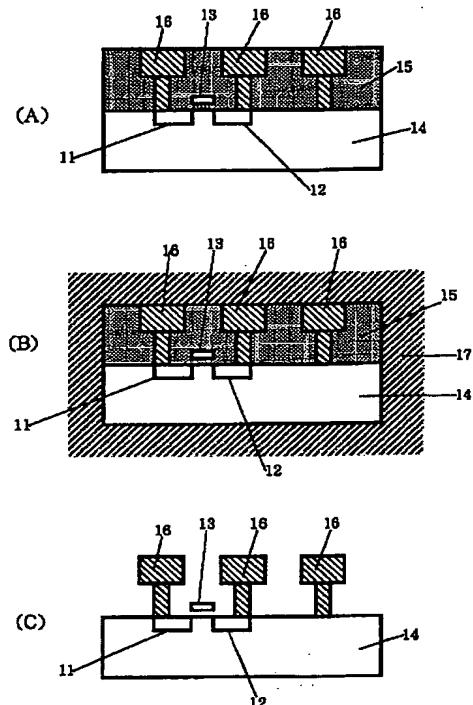
【符号の説明】

- 1 : ソース
- 2 : ドレイン
- 3 : ゲート
- 4 : 基板
- 5 : 第1の材料
- 6 : 第2の材料
- 7 : 超臨界流体
- 11 : ソース
- 12 : ドレイン
- 13 : ゲート
- 14 : 基板
- 15 : 第1の材料
- 16 : 第2の材料
- 17 : 超臨界流体

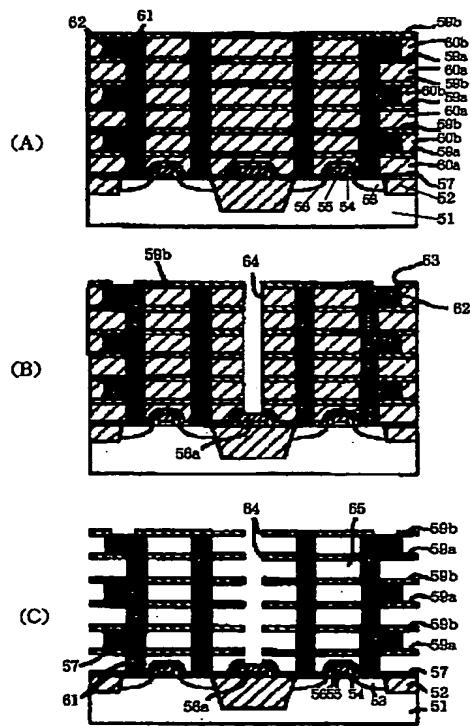
【図1】



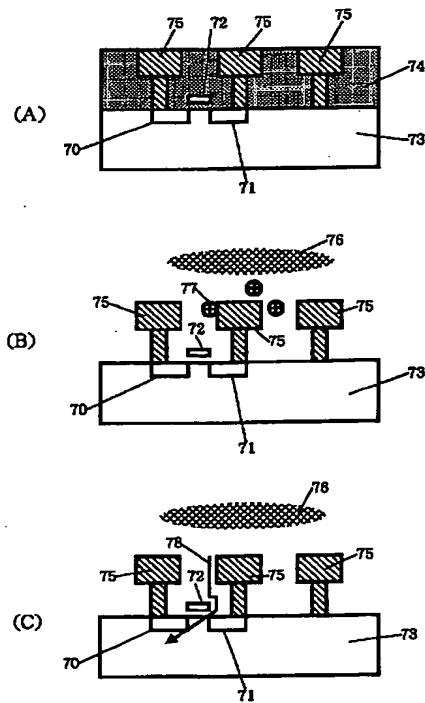
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

